第38講　演習問題

11　次の文章を読んで，以下の問いに答えなさい。

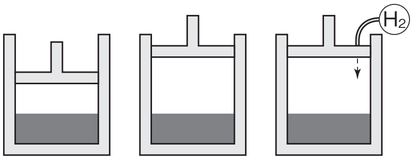


図　各状態の概略

体積を自由に変えることができる容器に，水2.00 Lを入れて，気体の二酸化炭素(CO_2)を封入した。容器内の物質の温度は常に27℃に保たれている。圧力を2.77×10^5 Paに保つと気体の体積は2.00 Lとなり，CO_2の飽和水溶液ができた(図の状態1)。次に，ピストンを速やかに引き上げて，気体の体積を2倍(4.00 L)にすると，液体から小さな気泡が発生し，CO_2の圧力は一定となった(図の状態2)。状態2のピストンの位置を保って圧力が2.77×10^5 Paになるまで気体水素を注入した(図の状態3)。

容器中では次式の化学平衡が存在する。

CO_2(気体) $\rightleftarrows$ CO_2(水溶液)　(A)　　$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$　(B)

$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-$　(C)　　$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}$　(D)

(B)～(D)は水溶液中の平衡反応である。(A)～(D)以外の化学平衡は考慮しない。また，水の分圧も考慮しない。(B)の平衡時の濃度比K_B，および，(C)と(D)の電離定数K_CとK_Dはそれぞれ次の値とする。

$$K_B = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} = 1.70\times10^{-3} \qquad K_C = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 7.10\times10^{-7}\,(\text{mol/L})$$

$$K_D = \frac{[H_3O^+]^-[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 1.35\times10^{-10}\,(\text{mol/L})$$

[X]は溶液中の化学種Xのモル濃度(mol/L)である。ヘンリーの法則，およびドルトンの分圧の法則が成立するものとする。また，気体定数は8.31×10^3 Pa·L/(mol·K)とする。

問1　状態1において，気体として存在するCO_2の物質量を有効数字3桁で答えなさい。

問2　[CO_2]，[H_2CO_3]，[HCO_3^-]，[CO_3^{2-}]の記号を使い，状態1の溶液中に存在するH_3O^+のモル濃度[H_3O^+]を求めなさい。また，初めに封入したCO_2のうち，状態1に至るまでに気相中から水中へ移動したCO_2の物質量W(mol)を書き表しなさい。

問3　1 Lの水に溶け込むCO_2の総量は，温度27℃，圧力1.01×10^5 Paのとき，3.03×10^{-2} molである。問2のW(mol)を有効数字3桁で答えなさい。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

問4　状態1の[H_3O^+]を計算するために以下のような近似を考える。文章の空欄(ア)～(ウ)を適切な整数で埋め，空欄(エ)を濃度記号[X]を使った式で埋めなさい。

本問の条件ではHCO_3^-はほとんど電離しないので，[CO_3^{2-}]＝0と近似することができ，[HCO_3^-]に対して次式を得る。

[HCO_3^-]＝ (ア) ×[H_3O^+]＋ (イ) ×[CO_2]＋ (ウ) ×[H_2CO_3]

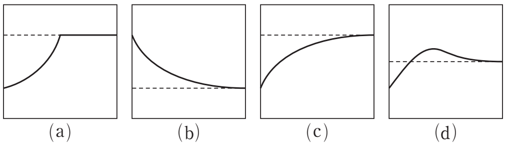
また，[HCO_3^-]≪[H_2CO_3]であると仮定できるので，問2で求めたWの式から[HCO_3^-]を消去して次式を得る。W(mol)＝ (エ) (mol/L)×2(L)

問5　問2と問3と問4を使って，状態1の[H_3O^+]を計算しなさい。有効数字2桁で答えなさい。

問6　状態1から状態2へ変化する際に発生した気体CO_2の物質量を計算しなさい。有効数字2桁で答えなさい。ただし，水に溶けたCO_2の大部分はCO_2(水溶液)の状態にあるので，反応(A)の変化だけを考慮しなさい。

問7　状態2における反応(B)の正反応と逆反応の反応速度v_+およびv_-は，それぞれ，CO_2(水溶液)の濃度[CO_2]とH_2CO_3の濃度[H_2CO_3]に比例するので，$v_+ = a$[CO_2]，$v_- = b$[H_2CO_3]と表すことができる。$a = 0.051 s^{-1}$のときbを計算しなさい。有効数字2桁で答えなさい。

問8　状態2を状態1に速やかに変化させた。H_2CO_3濃度の時間変化を表す最も適切なグラフを右の(a)～(d)から選びなさい。グラフの縦軸は[H_2CO_3]，横軸は時間である。ただし，(B)の反応が全体の反応速度を決めている。



問9　状態2に比べて，状態3の溶液のpHは，(a)　増加する，(b)　減少する，(c)　変化しない，のいずれであるか。H_2の溶解度は無視する。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

12　溶質の抽出に関する次の文章を読んで，問(1)～(4)に答えよ。計算問題は有効数字２桁で答えよ。

水とベンゼンは，互いに溶け合わずに２液層に分離する。この２つの液体に溶質Ａが溶ける場合，溶質Ａが両液層中で同じ分子として存在するならば，一定の温度では両液層に溶ける溶質の濃度の比 $\dfrac{c_2}{c_1} = K$（分配係数）は一定となる。

ここで，c_1，c_2は，それぞれ水層とベンゼン層における溶質Ａの濃度である。水100mLに1.00gの溶質Ａを溶かし，これを水溶液Ｘとする。

実験１　水溶液Ｘが入った分液漏斗に，ベンゼン100mLを加えてよく振り混ぜ，25℃で静置したところ，溶質Ａの0.75gが水層からベンゼン層へ移った。

実験２　別の分液漏斗に水溶液Ｘを入れ，ベンゼン50mLを加えてよく振り混ぜ，25℃で静置した後，ベンゼン層と水層とを分けた。再び分液漏斗を用いて，この分けた水溶液に新たに50mLのベンゼンを加えてよく振り混ぜ，25℃で静置した後，ベンゼン層と水層とを分けた。この操作により，合計aグラムの溶質Ａが水層からベンゼン層へ移った。

(1)　実験１の結果を用いて，水層の濃度c_1とベンゼン層の濃度c_2を溶質(g)／溶媒(1mL)の単位で表し，分配係数Kを求めよ。

(2)　実験２における全抽出量aを求めよ。

(3)　実験１と実験２の比較からいえることは何か。

(4)　25℃で水溶液Ｘから溶質Ａを抽出するのに，100mLのベンゼンをn等分してn回の抽出操作を行うとき，m回目$(m \leqq n)$の抽出によってベンゼン層に移る溶質Ａの質量をx_mグラム，m回目$(m \leqq n)$の抽出後に水層に残っている溶質Ａの質量をx_m'グラムとする。

(i)　$n \geqq 3$のとき，１回目のx_1，x_1'と２回目のx_2，x_2'をKとnを用いた式で表せ。

(ii)　(i)で求めた式からの類推により，m回目のx_m, x_m'をKとnとmを用いた式で表せ。（ヒント：必要があれば，3回目のx_3，x_3'の式も導いて考えよ。）

(iii)　n回の抽出操作によって，水層からベンゼン層へ移る溶質Ａの全量をKとnを用いた式で表せ。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第38講　確認テスト

1　次の文章を読み，[A]～[F]にあてはまる最も適した答えをそれぞれ解答群から選べ。気体はすべて理想気体として取り扱うものとし，$[x]$はxのモル濃度を表すものとする。

大気中に放置された純水は二酸化炭素を吸収し，酸性になる。純水の温度を25℃，大気圧を1.0×10^5Pa，標準状態(0℃，1.0×10^5Pa)における気体1molの体積を22.4Lとして以下の問いに答えよ。

問　分圧1.0×10^5Paの二酸化炭素は，標準状態(0℃，1.0×10^5Pa)に換算して25℃の純水1Lに0.75L溶解する。大気中の二酸化炭素の体積百分率を0.036％とすると，大気中の二酸化炭素の分圧は[A]Paである。二酸化炭素の溶解はヘンリーの法則に従うものとすると，大気中において純水に溶解した二酸化炭素の濃度は[B]$\times10^{-5}$mol/Lとなる。

Aの解答群　㋐　3.6　㋑　7.2　㋒　36　㋓　72
Bの解答群　㋐　0.6　㋑　1.2　㋒　1.8　㋓　2.4

次に水中に溶解した二酸化炭素の反応を考える。水中に溶解した二酸化炭素の一部は水と反応し炭酸(H_2CO_3)となる。さらに電離することで下の①式および②式に示すように炭酸水素イオン(HCO_3^-)および炭酸イオン(CO_3^{2-})を生じる。

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \quad \cdots\cdots ①$$
$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \quad \cdots\cdots ②$$

①式，②式それぞれの電離定数をK_1，K_2とすると，K_1，K_2の値はそれぞれ4.8×10^{-7}mol/L，5.0×10^{-11}mol/Lである。このときK_2はK_1に比べて非常に小さいので，②式による電離の効果を無視して①式のみからこの水溶液のpHを求めてみる。水中に溶けた二酸化炭素が全て炭酸になったと仮定して，その濃度をC(mol/L)，電離度をαとすると，平衡に達したときの電離度αに関する二次方程式は[C]のように表せる。

Cの解答群　㋐　$C\alpha^2+K_1\alpha-K_1=0$　㋑　$C\alpha^2-K_1\alpha+K_1=0$
㋒　$C\alpha^2+2K_1\alpha-K_1=0$　㋓　$C\alpha^2-2K_1\alpha+K_1=0$

次に，[B]で求めた値とK_1の値をそれぞれ有効数字２桁で[C]の方程式に代入しαについて解くと，電離度αはおよそ[D]と求まる。したがってこの水溶液のpHの値はおよそ[E]となる。なお必要であれば以下に示すlogの値を用いよ。

X	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
$\log X$	0.30	0.32	0.34	0.36	0.38	0.40	0.41

Dの解答群　㋐　0.06　㋑　0.12　㋒　0.18　㋓　0.24
Eの解答群　㋐　4.7　㋑　5.2　㋒　5.7　㋓　6.2

雨水は，［ E ］で求めたpHよりも強い酸性を示すことがある。このような雨は酸性雨とよばれ，環境への影響が懸念されている。二酸化炭素以外で，その水溶液が酸性になる物質の例を以下の解答群から一つ選び［ F ］として答えよ。

Ｆの解答群　㋐　Na_2O　㋑　CaO　㋒　CuO　㋓　SO_2

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第38講　演習問題

11

問１　0.222 mol

問２　$[H_3O^+]=[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]\times 2$

$W=([CO_2]+[H_2CO_3]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}])\times 2$

問３　0.166 mol

問４　(ア)　1　(イ)　0　(ウ)　0　(エ)　$[CO_2]+[H_2CO_3]$

問５　1.0×10^{-5} mol/L

問６　6.0×10^{-2} mol

問７　30(s^{-1})

問８　(c)

問９　(c)

12

(1)　3.0

(2)　0.84

(3)　100 mL のベンゼンで抽出するより，50 mL のベンゼンで二回抽出する方がＡの全抽出量が大きい。

(4)　(i)　$x_1=\dfrac{K}{n+K}$　$x_1'=\dfrac{n}{n+K}$　$x_2=\dfrac{nK}{(n+K)^2}$　$x_2'=\dfrac{n^2}{(n+K)^2}$

(ii)　$x_m=\dfrac{K}{n+K}\cdot\left(\dfrac{n}{n+K}\right)^{m-1}$　$x_m'=\left(\dfrac{n}{n+K}\right)^{m}$

(iii)　$1-\left(\dfrac{n}{n+K}\right)^{n}$

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第38講　確認テスト

1　A　㋒　B　㋑　C　㋐　D　㋒　E　㋒　F　㋓

【解説】

A　全圧の0.036％が二酸化炭素であるため，

$$1.0 \times 10^5 \times \frac{0.036}{100} = 36\,\mathrm{Pa}$$

B　$\frac{0.75}{22.4} \times \frac{0.036}{100} \times 1 = 1.2 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol}$

C　弱酸の電離平衡より$K_1 = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$が成立するため，$C\alpha^2 + K_1\alpha - K_1 = 0$となる。

D　Cの二次方程式のCに$1.2 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol/L}$，$K_1$に$4.8 \times 10^{-7}\,\mathrm{mol/L}$を代入して解の公式を用いると，$\alpha = 0.18$

E　$[\mathrm{H}^+] = C\alpha = 1.2 \times 10^{-5} \times 0.18 = 2.16 \times 10^{-6}$

よって$\mathrm{pH} = -\log 2.16 \times 10^{-6} = 6 - 0.34 = 5.66$

F　酸性酸化物は非金属の酸化物であるため，㋓。

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。